生物系の数理科学 第13回

山口 諒

1　分子間相互作用

1.1　はじめに

生体高分子やコロイド粒子など、分子スケールでの相互作用を考えるとき、**ブラウン運動**や**エントロピー弾性**といった概念が重要になる。ここでは、まず微視的なブラウン運動の背景を概観し、次に高分子鎖の基本モデルである**自由鎖モデル**（Freely Jointed Chain）を通じて、高分子の力学的性質を説明する枠組みを紹介する。

1.2　ブラウン運動

1.2.1　定義と歴史的背景

19 世紀初頭、植物学者ロバート・ブラウンは、花粉粒子が水中で微妙に揺れ動く現象を観察した。これがのちに**ブラウン運動**と呼ばれ、熱ゆらぎによってコロイド粒子や分子が絶えずランダムに運動している様子を表す代表例となった。

ブラウン運動は「溶液中の分子が熱運動により無作為に衝突し、可視的な粒子を不規則に揺らす」結果として捉えられる。分子スケールではニュートン力学の衝突が頻回に起こるが、その総和が偶然的に粒子に振動を与える。大きな粒子と無数の小さな分子の相互作用が、確率論的（ランダムウォーク的）な軌跡をもたらす。

1.3　エントロピー弾性と高分子鎖

1.3.1　エントロピー弾性の概念

ゴムや生体高分子（例えばタンパク質、DNA など）は、外力をかけても金属バネとは異なる特性を示す。高分子鎖が伸ばされるとき、その**弾性エネルギー**の主要因は**エントロピー**の減少によるものである——これを**エントロピー弾性**と呼ぶ。すなわち、鎖が自由に熱運動できるほど「取りうる配座（コンフォメーション）の数」が大きく、エントロピーが高い。伸ばされると鎖の配座が制限され、エントロピーが低下する。元に戻る力（弾性力）は、エネルギー的というよりも「配座数の減少を嫌う傾向」から生まれる。

2　自由鎖モデル（Freely Jointed Chain）

高分子鎖を長さ b の剛体セグメントが N 本つながったモデルとし、各セグメントは関節で完全に自由に回転できると仮定する。

2.1　端間ベクトルの定義

鎖の両端を結ぶベクトルを

$$\boldsymbol{R} \;=\; \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{b}_i$$

と定義する。ここで $\boldsymbol{b}_i$ は第 i セグメントのベクトル（長さ $|\boldsymbol{b}_i| = b$）。

2.2　ベクトル和の一次モーメント

各セグメントの向きは完全にランダムで独立であるため、

$$\bigl\langle \boldsymbol{b}_i \bigr\rangle = \boldsymbol{0} \quad\Longrightarrow\quad \bigl\langle \boldsymbol{R} \bigr\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \boldsymbol{b}_i \rangle = \boldsymbol{0}.$$

一次モーメントでは鎖の広がりがわからない。

2.3　平均二乗端間距離の導出

$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R}$ を計算して二次モーメントを取る：

$$R^2 = \boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{R} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{b}_i\cdot\boldsymbol{b}_j,$$

$$\bigl\langle R^2 \bigr\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \bigl\langle \boldsymbol{b}_i\cdot\boldsymbol{b}_j \bigr\rangle.$$

　独立性より、

$$\bigl\langle \boldsymbol{b}_i\cdot\boldsymbol{b}_j \bigr\rangle = \begin{cases} b^2, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

従って

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N} b^2 = N\,b^2,$$

すなわち

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = b\sqrt{N}.$$

　つまり、セグメントの数の平方根が鎖の広がり具合であり、一定温度で「ゴム弾性」が生じる要因であると理解できる。

3　ワームライクチェーンモデル（WLC）

生体高分子鎖を長さ L の連続曲線として扱い、パラメータ $s \in [0, L]$ で表される位置での接線単位ベクトルを $\boldsymbol{t}(s)$ とする。曲げ剛性を「持続長」L_p で特徴づけ、

$$\bigl\langle \boldsymbol{t}(s_1)\cdot\boldsymbol{t}(s_2) \bigr\rangle = \exp\Bigl(-\tfrac{|s_2 - s_1|}{L_p}\Bigr).$$

3.1　端間ベクトルの表式

両端間ベクトルを

$$\boldsymbol{R} = \int_0^L \boldsymbol{t}(s)\,\mathrm{d}s.$$

3.2　平均二乗端間距離の定義

$$\langle R^2 \rangle = \Big\langle \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R} \Big\rangle = \int_0^L\!\!\int_0^L \big\langle \boldsymbol{t}(s_1) \cdot \boldsymbol{t}(s_2) \big\rangle \,\mathrm{d}s_1\,\mathrm{d}s_2.$$

3.3　二重積分の評価

相関関数を代入し、

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^L\!\!\int_0^L e^{-\frac{|s_2-s_1|}{L_p}}\,\mathrm{d}s_1\,\mathrm{d}s_2.$$

この積分は $|s_2 - s_1|$ の対称性を使って領域を分割する：

$$\langle R^2 \rangle = 2\int_0^L \Bigg[\int_0^{s_2} e^{-\frac{s_2-s_1}{L_p}}\,\mathrm{d}s_1\Bigg]\mathrm{d}s_2.$$

内側積分を評価すると：

$$\int_0^{s_2} e^{-\frac{s_2-s_1}{L_p}}\,\mathrm{d}s_1 = \int_0^{s_2} e^{-\frac{s_2}{L_p}}\,e^{\frac{s_1}{L_p}}\,\mathrm{d}s_1 = e^{-\frac{s_2}{L_p}}\Big[L_p\,e^{\frac{s_1}{L_p}}\Big]_{s_1=0}^{s_1=s_2} = L_p\big(1 - e^{-\frac{s_2}{L_p}}\big).$$

従って

$$\langle R^2 \rangle = 2L_p \int_0^L \big(1 - e^{-\frac{s_2}{L_p}}\big)\,\mathrm{d}s_2.$$

外側積分を行うと、

$$\int_0^L 1\,\mathrm{d}s_2 = L,$$
$$\int_0^L e^{-\frac{s_2}{L_p}}\,\mathrm{d}s_2 = \Big[-L_p\,e^{-\frac{s_2}{L_p}}\Big]_0^L = L_p\big(1 - e^{-\frac{L}{L_p}}\big).$$

よって

$$\langle R^2 \rangle = 2L_p\Big[L - L_p\big(1 - e^{-\frac{L}{L_p}}\big)\Big] = 2L_p^2\Big[\frac{L}{L_p} - 1 + e^{-\frac{L}{L_p}}\Big].$$

3.4　極限の場合

- $L \gg L_p$（低剛性／長鎖極限）：$\langle R^2 \rangle \approx 2L_pL$ となり、自由鎖モデルに類似。
- $L \ll L_p$（高剛性／短鎖極限）：$\langle R^2 \rangle \approx L^2$（ほぼ直線状）。

このほか、ポリマー鎖の各結合におけるねじれ角を扱う回転異性体モデル（Rotational Isomeric State; RIS）もある。